

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287870

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

D06M 14/14
D06M 11/50
D06M 11/54
// D06M101:32

(21)Application number : 02-082079

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1990

(72)Inventor : KADOI SHINJI
ITO KIICHI

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composite with high water absorptivity, little discoloration and high whiteness by applying a crosslinking agent-contg. polymerizable monomer aqueous solution followed by a specific mixture to a formed fibrous substrate and then by carrying out polymerization.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a polymerizable monomer consisting mainly of acrylic acid with $\geq 20\%$ of the carboxyl groups neutralized with alkali metal salt or ammonium salt is applied to a formed fibrous substrate followed by polymerization of said monomer. Specifically, said aqueous solution containing a crosslinking agent is applied to the fibrous substrate, and then a mixture of an oxidative radical polymerization initiator and reducing agent is further applied to said substrate followed by polymerization of the above monomer, thus obtaining the objective composite.

일본특특허공보 특허제 02927871호 1부.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

第2927871号

(43)発行日 平成11年(1999)7月28日

(20)登録日 平成11年(1999)5月14日

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

D 0 6 M 15/00

D 0 6 M 15/72

C 0 8 F 2/00

C 0 8 F 2/00

D 0 6 M 15/283

D 0 6 M 15/283

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平2-82078

(73)特許権者 000000000

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(73)特許権者 三菱化学株式会社

(85)公開番号 特開平8-282870

(73)特許権者 三菱化学株式会社

(43)公開日 平成8年(1996)12月18日

(73)特許権者 三菱化学株式会社

特許請求日 平成9年(1997)3月12日

(73)特許権者 三菱化学株式会社

(72)発明者 加井 伸次

(72)発明者 三菱化学株式会社

(72)発明者 三菱化学株式会社

(72)発明者 三菱化学株式会社

(72)発明者 三菱化学株式会社

(72)発明者 三菱化学株式会社

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

審査官 加野 智香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水性複合体の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 無品中の全カルボキシル基の20%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるアクリル酸を主成分とする重合性単量体の水溶液を、成形した繊維質基材に施し、次いで該重合性単量体を重合させて高吸水性ポリマーと成形した繊維質基材とからなる吸水性複合体を製造するにあたり、親水性重合性単量体の水溶液を繊維質基材に施し、その後、酸化性ラジカル重合開始剤および過酸化水素よりなる混合物を施して上記重合性単量体を重合させることを特徴とする。高吸水性ポリマーと成形した繊維質基材とからなる吸水性複合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

＜産業上の利用分野＞

本発明は、吸水性複合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、成形した繊維質基材に、少量の親水性重合性単量体の水溶液を施し、その後に酸化性ラジカル重合開始剤および過酸化水素よりなる混合物を施して重合を行なうことからなる、高吸水性ポリマーが繊維質基材に固定された吸水性複合体の製造方法に関するものである。

本発明の製造方法で得られる吸水性複合体は、特に着色がなく白色裏に覆れ、吸水性が高く、厚薄モリマーが極めて低く、また吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高く、しかも高吸水性ポリマーが繊維質基材に安定よく固定されているので、各種の吸水性材料の製造に有利に使用することができる。

＜従来技術＞

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂

等の吸水性材料は、保水料として、あるいは生理用ナプキン、オシメ等を主とする各種の衛生材料、および各種の農業用材料として、使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が重量の10〜50倍程度に過ぎないので、多量の水を吸収または保持させるためには多量の材料が必要であって、著しく嵩高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を放出する等の問題点があった。

この種の吸水性材料の上記問題点を改善するものとして、近年、高吸水性の種々高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46198号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-30876号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭48-28482号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ塩厚膜ポリマー（特公昭54-30710号公報等）、等が提案されている。

しかしながら、これらの高吸水性高分子材料は、その吸水性能はかなりの高いレベルを有するものの、殆どが粉末状で得られるために、例えば生理用ナプキン、オシメ等の衛生材料として使用するには、ティッシュ、不織布、綿等の基材上に均一に分散させて固定させる必要がある。しかしながら、このような粉末状の高吸水性高分子材料は基材上に安定良く固定させることが困難で、分散後に一部集合化することが多く、また吸水後の膨潤ゲルも安定良く基材上に固定されないで基材から容易に移動してしまいがちであった。このために、例えば紙オシメに使用したときには、原吸収後の吸収体は“こわごわ”した状態となり、極めて着脱感の悪いものとなってしまふ。また、上記の様な粉末状の高吸水性高分子材料を基材に分散させる方法は、粉末の取り扱いに伴う煩雑さ、均一な分散を効率的に行なう上でのプロセス上の問題等により、コスト的にも極めて割高となっている。

これらの問題を解決する一つの方法として、最近、アクリル酸系モノマー水溶液を成形した繊維質基体に予め決められた状態に施して複合体を製造し、これに電磁放射線または放射線性イオン化放射線を照射し、アクリル酸系モノマーを高吸水性ポリマーに変換して、吸水性複合体を製造する方法が提案されている。（特開昭57-500546号公報）。この方法によれば、上記の粉末を取り扱う上での均一な分散化および基材上への安定した固定化はがかなり改良されるものの、高吸水性ポリマーに変換するに當り電磁放射線または放射線性イオン化放射線を使用するために、極めて高吸水性ポリマーの自己架橋反応が進みやすく、その結果、吸収体としての性能、特に吸水能力が著しく小さくなる。従来、前記の粉末状高吸水性ポリマーを使用した場合に比べて、半分以上となってしまうという問題がある。また、プロセス時にも上記の様な放射線発生装置の取り扱いに伴う安全性およびコスト面等で満足できるものとは言いがたい。

＜考えられる解決策＞

このような条件下、本発明者等は、既に特開昭52-37

878号公報で、少量の架橋剤を含むアクリル酸系モノマー水溶液と、酸化性ラジカル重合開始剤とを混合後、これを繊維質基体に施し、その後、アミツ類または還元剤を施して重合を行う方法を、そして、特開昭52-37878号公報で、少量の架橋剤を含むアクリル酸系モノマー水溶液と、アミツ類または還元剤とを混合後、繊維質基体に施し、その後酸化性ラジカル重合開始剤を施して重合を行う方法、等々を提案した。

これらの方法では、前記の様な粉体を取り扱う上での均一な分散化および基材上への安定固定、および吸水性能等はがかなり改良されるものの、場合により吸水性複合体が時間の経過と共に所々あるいは全面的に黄色もしくは褐色に着色し、特に乾燥処理等の加熱処理に付された場合は着色がより著しくなることが判明した。

＜発明の概要＞

＜発明の目的＞

本発明は、前記特開昭52-37878号公報または特開昭52-37879号公報において提案された吸水性複合体をさらに改良して、吸水性が高く、貯存モノマーが極めて低く、また吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高く、特に着色がなく白色度に優れた吸水性複合体を、温和な条件下で極めて容易に製造する方法を提供しようとするものである。

＜発明の概要＞

本発明者等は、前記の問題点を解決する目的で種々検討を重ねた結果、少量の架橋剤を含む重合性単量体の水溶液を繊維質基体に施し、その後、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる重合物を施して重合性単量体を重合させることにより、着色がなく白色度に優れ、吸水性が高く、貯存モノマーが極めて低く、また吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高く、しかも高吸水性ポリマーが繊維質基体に安定良く固定された吸水性複合体が極めて容易にかつ安価に得られることを発見して本発明に到達した。

すなわち、本発明による吸水性複合体の製造法は、製品中の全カルボキシル基の20%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるアクリル酸を主成分とする重合性単量体の水溶液を、成形した繊維質基体に施し、次いで該重合性単量体を重合させて高吸水性ポリマーと成形した繊維質基体とからなる吸水性複合体を製造するにあたり、架橋剤を含む重合性単量体の水溶液を繊維質基体に施し、その後、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる重合物を施して上記重合性単量体を重合させること、を特徴とするものである。

＜発明の効果＞

本発明の吸水性複合体の製造法において、成形した繊維質基体に施された重合性単量体は、そのほとんどが重合して高吸水性ポリマーとなるように吸水性能が高いこと、および重合時に當り、酸化性ラジカル重合開始剤と還元剤よりなる重合物を用いることにより、得られる

本発明では重合性単量体を重合させるに際し、酸性性ラジカル重合開始剤と還元剤とからなる重合体を使用する。一般的に酸化剤と還元剤を混合すれば両者が直ちに反応して、その重合体は重合の開始に全く不活性なものとなることが判明される。しかしながら、本発明ではこのような条件に反して重合体は高活性であり、よってこのような特定の重合体を用いる本発明で吸水性複合体の吸水能力を低下させることなく吸水性複合体の色相が持続に改良されるといふ効果が得られたことは全く想定しえない思いがけなかったことと解される。

5. 混合性鹽類水

また、本発明では、上記アクリル酸およびアクリル酸塩以外にこれらと重合可能な単量体、例えばメーアクリルアミド、メーメチルプロパンスルホン酸、メーアロイルエタンスルホン酸、メーアロイルプロパンスルホン酸、メークロリル酸、およびそれらのアルキル金属塩またはアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミド、 α -メチルメタクリル(メタ)アクリルアミド、メーヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、メーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エービニルピリジン、エービニルピリジンおよびそれらの塩、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、およびそれらのアルキル金属塩またはアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる1種または2種以上の併用が可能である。ここで「(メタ)アクリル」とは、「[アクリル]」および「メタクリル」の両方を示すものである。

なお、アクリル酸を総称とする上記の様な酸モノマー

その水溶液は、本発明の目的に反しない限り、各種の物質を含むものとしてもよい。そのような物質の一例は、酸化性アミンが硫酸ニトロまたは硫酸元素、酸化性アミンが硫酸ニトロまたは硫酸元素の具体例として挙げられている（後述する）。また、このような水溶液は、希望するならば水溶性有機溶媒が少量存在したものであってよい。

本発明の製造法で用いられる原料は、分子内に二重結合を有し、かつ、付託の特定重合性単体と共重合性を示すもの、あるいは分子内に前記の特定重合性単体中の官能基、例えばポリバシナル、二重結合を有する重合体の生成時に反応しうるような官能基を二重以上有するものである。これらはある程度の水溶性を示すものであれば好ましいものである。

また、後者の銀塩剤の一割を挙げれば、エチレングリ
コールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール
ジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのシまた
はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

この様な組織利は、それ自身産社で、あるいは2種以上の組合物としても使用できる。

これら阻害剤の使用量は、重合性単量体に対して、0.001~10重量%、好ましくは0.01~2重量%である。

使用量が0.001重量%未満では吸水能は極めて低くなるものの、吸水時の高吸水ポリマーゲル濃度が極めて強いものとなってしまう。また10重量%超過では吸水ゲル濃度は特長に向上するが、吸水能がかなり小さいものとなってしまうで、実用上問題となる。

＜成形した繊維質基体＞

上記の重合性単体水溶液を施すべき成形した繊維質基体とは、具体的には、繊維をゆるく成形してなるもの、例えばパッド、カーディングもしくはエアレーングしたウエブ、ティッシュペーパー、木綿がーゼの様な織布、メリヤス地、または不織布である。ここで、「成形した」繊維質基体とは、その繊維質基体を用品の中に組み込むために、切断、造形等が必要になることはあるとしても、ウエブ形成時にはさらに施す必要がないものを意味する。

木質パルプ、レーヨン、木綿、その他のセルロース系繊維またはポリエステル系繊維の様な吸収性繊維を主成分として繊維質基体に使用することが一般的に望ましい。しかし他の種類の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニールアルコール系、ポリ塩化ビニール系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリデカリロニトリル系、ポリ尿素系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリジアセチレン系などのような繊維を成形した繊維質基体に含まれることもできる。

＜混合物＞

本発明の製造法で用いられる混合物は、酸化性ラジカル重合開始剤と還元剤とからなる混合物であって、レドックス系形成するものである。このような混合物を形成すべき酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤は、共にある程度水溶性を示すものでなければならない。

この様な酸化性ラジカル重合開始剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩類、パーチルハイドロパーオキシドやウメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類等の過酸化化合物、その他過二硫酸塩、過マンガン酸塩、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩等が挙げられる。これらはいずれも酸化性を示すものである。酸化性を示さない他の水溶性ラジカル重合開始剤、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物は、本発明で用いられる還元剤としてはレドックス系をなさず、したがって、本発明の製造法では用いられない。

また、本発明の製造法で用いられる還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、酢酸コバルド、硫酸銅、硫酸第一鉄、ヒドロキノン、ヒドロキノンナトリウム、アミン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

これら混合物の使用量は重合性単体に対して、酸化性ラジカル重合開始剤については0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、である。また、還元剤については0.001~5重量%、好ましくは0.01~2重量%、である。本発明の製造法においては、前述した酸化性単体水溶液中に予め前記の酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤のどちらか一方を少量溶解しておくことも可能である。この場合、重合性単体中に溶解させる酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤は、後に混合物として施される酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤と同一または異種のものから選択されたものでもよい。予め施用する場合、酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤の使用量は、混合物として使用される量に対して1/5以下、好ましくは1/10以下、である。1/5を越えて使用する場合、得られる吸水性混合物は部分的あるいは全体が黄色~褐色状に着色しやすいという問題がある。

また、これら酸化性ラジカル重合開始剤と還元剤との使用混合比率は、本発明の製造法において極めて重要なポイントの一つである。具体的な混合比率は、使用する酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤の種類によって異なるが、一般的には酸化性ラジカル重合開始剤/還元剤モル比で0.3~25、好ましくは2~10、である。0.3未満のモル比では、得られる吸収体が所望あるいは全面的に黄色~褐色状に着色しやすい問題がある。また、25以上の使用量ではその効果が少ない。

本発明において酸化性ラジカル重合開始剤と還元剤との混合物を得る方法は、特に重要ではなく、合目的な様々な方法が使用される。その代表的な例としては、反応釜にて攪拌下、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤をそれぞれ投入して混合する方法、ラインミキシングにより酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤をそれぞれ連続的にフィードさせる方法などが挙げられる。

＜重合性単体水溶液の施用方法および重合＞

少量の架橋剤を含み、必要に応じて少量の酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤を含む重合性単体の水溶液は、先ず成形した繊維質基体に施される。この時、重合性単体の水溶液は、小さい量あるいは液体の局所的な状態に施すことが好ましい。この状態は、本発明の方法によって製造される吸水性混合物の中にいわゆる“乾い上げ通路”を形成するために使用できるのであるが、この“乾い上げ通路”を開閉する吸水パッド部分の縁の回りには成形した繊維質基体により絞られることにより、おむつ縁周辺からの尿等の漏出を極めて小さくすることが可能になる。しかし、吸水量および吸水速度の観点からは一般に、重量に対するポリマー系成分の比を限りなく大きくすることが好ましく、したがって、そのような観点からは、非常に細かく分散された不連続の部分からなる状態を採用することが好ましい。

重合性単体の水溶液を繊維質基体に施す方法として

は、例えばプリント (Printing)、吹き付け (Spraying)、ノズルを通して流しかける (Flowing)、キス塗布 (Kiss coating)、含浸 (Saturating) 等が挙げられる。更に、必要に応じて前記水溶液を全体にわたる膜状に塗布可能な状態で、この時、水溶液は塗布面の一側を単に塗布するのに十分な量だけ施されてもよいし、あるいは塗布面の厚みを透過するのに十分な量で用いることもできる。

塗布面に施される前記水溶液の含浸量は、特に制限はなく、用いられる吸水性複合体の製品用途により広範囲に変化することができる。一般的には塗布面全体 1 重量部に対して、0.1~1000 重量部、通常 0.5~50 重量部、が採用される。

また、塗布面に施される前記水溶液の温度は、10~100℃、通常は室温~50℃、付近が採用される。

上記の様に、少量の吸着剤を含み、必要に応じて少量の酸化性ラジカル重合開始剤または還元剤を含む重合性単量体の水溶液は、前記所定の温度にて乾す、成膜した塗布面に施され、反応槽内にて所定の温度に調整される。次に、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤からなる混合物を室温下、あるいは必要ならば所定の温度に昇温した後、上記重合性単量体の水溶液が施された塗布面に施して、重合を行なう。この時の混合物の施用方法は、前記重合性単量体の水溶液の方法と同様に、即ち、例えばプリント、吹き付け、ノズルを通して流しかける、キス塗布、含浸等何れの方法を用いてもよい。操作性および重合反応効率からは、特に吹付けによる方法が好ましい。

また、反応槽および反応方式は特に制限はなく、いかなる形式のものでも採用可能である。代表的なものとしては、オープン形式のボックス型反応槽にてパッチ装に行う方法、あるいはエンドレスベルト上で連続的に行う方法が挙げられる。反応槽内の温度、即ち重合温度、には特に制限はなく、用いる酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤の種類、または使用量等によって若干変化するが、一般的には 60~150℃、好ましくは 80~100℃、が採用される。

また、重合時間は、重合温度等により変わってくるが、一般的には数秒~2 時間、好ましくは数秒~10 分、程度が良い。

このようにして得られた吸水性複合体は、必要ならば更に表面調性処理を行ったり、あるいは水分を除く為に加えて一度乾燥槽を通したり、強制通風槽を使用したりして乾燥させることができる。

〔実施例〕

以下の実施例は、本発明を更に詳細に示すものである。

実施例 1

容量 100 cc のコニカルフラスコに、水酸化ナトリウム (純度 95 重量%) 13.1g を振り、これに氷冷下、氷水 3g

を加えて水酸化ナトリウムを溶解させた。これを氷冷下にアクリル酸 30g 中へ徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約 75%、水溶液中のモノマー濃度は約 45 重量% となった。

これに吸着剤として、 N,N' -メチレンビスアクリルアミド 0.1g を添加溶解させ、50℃ に加温した。

別に、ポリエステル不織布 0.927g をこれに上記モノマー水溶液を不織布全面に塗布含浸させ、恒温反応槽内にて 50℃ に保った。含浸されたモノマー量は不織布に対して 14.5 重量% であった。

次に、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として、過酸化カリウム 1.0 重量%、亜硫酸水素ナトリウム 0.10 重量% を含む水溶液 (過酸化カリウム/亜硫酸水素ナトリウムのモル比 3) をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

重合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダの N,N' -メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定且く固定された吸水性複合体を得た。

実施例 2

実施例 1 で用いられたものと同様のポリエステル不織布 1.0521g を取り、原料モノマーの全重量を不織布に対して 14.9 重量% とした。このモノマーを含浸させた不織布を恒温反応槽内にて 50℃ に保った。

次に、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として、過酸化水素 3 重量%、 β -アスコルビン酸 0.65 重量% を含む水溶液 (過酸化カリウム/アスコルビン酸のモル比 3) をスプレーノズルより上記不織布に噴霧した。

重合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダの N,N' -メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定且く固定された吸水性複合体を得た。

実施例 3

容量 100 cc のコニカルフラスコに、アクリル酸 30g を溶かしてこれに氷水 18.9g を加えて混合した。これを氷冷下、水酸化カリウム (85 重量%) 20.6g を徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約 75%、水溶液中のモノマー濃度は 65 重量% であった。

これに、吸着剤として N,N' -メチレンビスアクリルアミド 0.1g とし、添加溶解させ、50℃ に加温した。

別に、ポリエステル不織布 0.9527g を取り、これに上記原料を不織布の全面に塗布含浸させ、恒温反応槽内にて 50℃ に保った。含浸されたモノマー量は不織布に対して 10.5 重量% であった。

次に、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として、過酸化水素 1.0 重量%、亜硫酸水素ナトリウム 1.02 重量% を含む水溶液 (過酸化水素/亜硫酸水素ナトリウムのモル比 3) をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

量合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのM₄N-メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

実施例4

容量100ccのコニカルフラスコに、アクリル酸30gを注ぎ、これに純水14.3gを加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)15.3gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約60%、水溶液中のモノマー濃度は55重量%であった。

これに架橋剤としてM₄N-メチレンビスアクリルアミド0.1gと、添加溶解させ、40℃に加熱した。

別に、ポリエステル不織布0.9588gをとり、これに上記原料を不織布の全面に塗布含浸させ、恒速反応槽内に50℃に保った。含浸されたモノマー量は、不織布に対して9.1重量%であった。

次に、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として、過酸化水素(1.0重量%)、ヒューズコリン酸(1.75重量%)、G過酸化水素/ヒューズコリン酸のモル比は3)を含む水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

量合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのM₄N-メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

実施例5

実施例4において、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として過酸化水素0.33重量%、ヒューズコリン酸1.75重量%、G過酸化水素/ヒューズコリン酸のモル比は1)を用いた以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例6

実施例4において、酸化性ラジカル重合開始剤および還元剤よりなる混合物として過酸化水素1.87重量%、ヒューズコリン酸1.75重量%、G過酸化水素/ヒューズコリン酸のモル比は3)を用いた以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例7

実施例4において、モノマー水溶液中に1重量%の過酸化水素水溶液を0.4gを添加した以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例8

実施例4において、モノマー水溶液中にヒューズコリン酸を0.01g添加した以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

比較例1

特開昭62-87979号公報に記載された実施例1に従って吸水性複合体を製造した。

すなわち、容量100ccのコニカルフラスコに、水酸化ナトリウム(純度85重量%)18.1gを、これに氷冷

下、純水39gを加えて溶解させた。これに氷冷下、アクリル酸30gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約45重量%となった。

これに架橋剤としてM₄N-メチレンビスアクリルアミド0.1gを添加溶解させ、50℃に加熱した。更に、ラジカル重合開始剤として過酸化カリウムを0.2gと、溶解させた。

別に、ポリエステル不織布を0.9588gをとり、これに上記原料を不織布の全面に塗布含浸させ、恒速反応槽内に50℃に保った。含浸されたモノマー量は、不織布に対して9.1重量%であった。

次に、還元剤として5%重過酸化水素ナトリウム水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

量合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダのM₄N-メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例2

特開昭62-87979号公報に記載された実施例4に従って、吸水性複合体を製造した。

すなわち、容量100ccのコニカルフラスコに水酸化ナトリウム(純度85重量%)18.1gを、これに氷冷下、純水39gを加えて溶解させた。これに氷冷下、アクリル酸30gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約45重量%となった。

これに架橋剤としてM₄N-メチレンビスアクリルアミド0.1gを添加溶解させ、50℃に加熱した。更に、還元剤として重過酸化水素ナトリウムを0.05gと、溶解させた。

別に、ポリエステル不織布を1.0028gと、これに上記原料を不織布の全面に塗布含浸させ、恒速反応槽内に50℃に保った。含浸されたモノマー量は、不織布に対して10.2重量%であった。

次に、酸化性ラジカル重合開始剤として0.09%の過酸化カリウム水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

量合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダのM₄N-メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例3

特開昭62-87979号公報に記載された実施例4に従って吸水性複合体を製造した。

すなわち、容量100ccのコニカルフラスコにアクリル酸30gを注ぎ、これに純水16.8gを加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)20.8gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度として約55重量%であ

った。これに調剤料としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.1gとり、添加溶解させ50℃に加熱した。更に重合開始剤として31%過酸化水素0.4gをとりこれに混合した。

別に、ポリエステル不織布を1.2501g程り、これに上記原料を不織布の全面に塗布合液させ、恒湿反応槽内にて50℃に保った。合液されたモノマー量は不織布に対して0.5重量倍であった。

次に、還元剤として5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド錯体よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例4

容量100ccのポリカルフラスコにアクリル酸30gを溶かし、これに冷水14.3gを加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)16.5gを徐々に加え、アクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約60%、水溶液中のモノマー濃度は約65重量%であった。これに調剤料としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1gをとり、添加溶解させ、更に重合開始剤として31%過酸化水素1.6gを混合させた。

別に、ポリエステル不織布1.0825gをとり、上記原料

生理塩水吸水能＝

吸収ティーンバッグ重量(g)－乾燥ティーンバッグ重量(g)

仕込み吸水性複合体(g)

(B) 着色度

分光試験機(特)製「SMカラーコンピュータ」(型番SH-5-15-2B)を用いて着色度を評価した。

表 1

実験例	生理塩水吸水能 (g/g)	着色度		判定*
		加熱処理前	加熱処理後	
実験例1	50.1	1.18	2.72	○
実験例2	44.2	1.38	3.77	○
実験例3	43.9	1.30	3.55	○
実験例4	43.8	1.25	3.48	○
実験例5	43.5	1.37	3.60	○
実験例6	47.3	3.21	2.31	○
実験例7	50.8	1.30	3.33	○
実験例8	45.3	1.40	3.35	○
比較例1	45.2	1.58	5.22	×

を不織布の全面に塗布合液させ、恒湿反応槽内にて40℃に保った。合液されたモノマー量は不織布に対して0.1重量倍であった。

次に、還元剤として10%L-アスコルビン酸水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド錯体よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

<評価方法>

上記実施例1～8および比較例1～4によって得られた吸水性複合体について40℃で1時間加熱乾燥後の生理塩水吸水能と着色度を測定した。さらに着色の加速試験として、160℃で1時間加熱処理した後の吸水性複合体の着色度を測定した。表1は得られた結果を示すものである。

(A) 生理塩水吸水能

10×20cmのナイロンメッシュ製ティーンバッグに複合体1gを入れ、これを1リットルのビーカーに入れた0.9%塩水中に浸漬する。これを1時間放置後、余剰の塩水をきり、重量を測定する。

同様の操作により原料の重量も測定する。

下記式(1)に従って生理塩水吸水能を算出する。

.....(1)

実験例	生理塩水吸水能 (g/g)	着色度		判定*
		加熱処理前	加熱処理後	
比較例2	41.3	1.03	8.28	×
比較例3	51.5	1.78	8.91	×
比較例4	48.2	1.47	4.41	×

本 加熱処理後の着色度が4を超えないものを合格とし、○で示した。

加熱処理後の着色度が4を超えるものを不合格とし、×で示した。

これらの結果から明らかなように、本発明により得られた吸水性複合体は、高い吸水能を保持、特に着色が少なく、白色度の高い点が極めて優れている。

フロントページの続き。

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D06M 15/783

D06M 15/72

C03F 2/00